

**DETERMINACION ESPECTROQUIMICA DE ARSENICO
EN LATONES TIPO ALMIRANTAZGO**

Dr. Justo P. Sosa

Tco. Qco. Mario Sajavicius

SERIE II, N° 299

En todo análisis espectrográfico es indispensable disponer de muestras patrones para el trazado de la curva de trabajo.

Para obtenerlas, en primer término se procedió a conseguir muestras de latones, que fueron analizadas en el laboratorio, empleándose métodos de precisión reconocida. De esta manera, se obtuvieron los patrones espectrográficos.

Previa consulta de la bibliografía, se eligió el método de análisis químico de la norma A.S.T.M. E 54-72 (1), que presenta ventajas sobre otros métodos de determinación (2, 3), sobre todo en lo referente al uso de reactivos comunes, a nuestro alcance, y emplear un aparato de destilación simple (Aparato nº 6 A.S.T.M.).

1. ANALISIS QUIMICO

1.1 Ensayos con soluciones puras de composición conocida

Los mismos tienen por objeto demostrar el grado de eficiencia de la destilación de arsénico. El método empleado, llamado de Moffatt, se basa en la destilación del arsénico, el que es valorado luego con solución de bromato de potasio.

Se utilizaron las siguientes soluciones:

- a) de ácido arsénico: 1 ml = 0,30 mg de As
- b) de bromato de potasio: N : 0,0100

Se realizaron tres series de ensayos, por cuadruplicado. Los resultados obtenidos figuran en la tabla I.

Los valores hallados demuestran la eficiencia del proceso de destilación de arsénico.

Mediante estos ensayos se han detectado pérdidas en dos aparatos de destilación, debido a deficiencias de construcción.

1.2 Ensayos de blanco de reactivos

Tienen por finalidad detectar toda eventual presencia de

T A B L A I

Ensayo	Contenido en As mg	KBrO ₃ N: 0,0100 ml	Arsénico recuperado %	Desviación standard*
1	0,60	1,57	98,0	1,9
2	1,50	4,00	99,5	0,8
3	6,00	15,55	97,7	2,3

* $S = \frac{\text{recorrido}}{C}$

T A B L A II

Cantidad de muestra g	Arsénico agregado mg	As, en la muestra %	KBrO ₃ 0,0100 N ml	Corrección por ensayo en blanco	As hallado %
5,00	-	-	0,30	-	-
5,00	0,60	0,012	1,85	1,55	0,0116
5,00	1,50	0,030	4,30	4,00	0,030
5,00	6,00	0,120	15,30	15,00	0,112

arsénico en los reactivos empleados, incluido además el gasto de bromato de potasio para la destrucción del indicador empleado para señalar el punto final.

El volumen requerido de bromato de potasio 0,0100 N es de 0,15 ml.

1.3 Ensayos en presencia de posibles interferencias

Si la destilación se lleva a cabo a la temperatura adecuada (105°C), es muy remota la posibilidad de que destile el antimonio y el estaño. Para confirmarlo, se destiló una solución que contenía 1,50 mg de As^{+++} ; 1,50 mg de Sb^{+++} ; y 10,0 mg de Sn^{++} . En la titulación se consumieron 4,05 ml de bromato de potasio 0,0100 N (valor medio de tres determinaciones). Este valor coincide con el hallado en la determinación de arsénico en ausencia de estos elementos.

1.4 Ensayos para probar la eficiencia del método en materiales similares al problema en estudio

Para llevar a cabo estos ensayos se empleó un latón, prácticamente exento de arsénico. Los resultados corresponden al promedio de tres determinaciones.

El máximo error cometido es de 7 % y corresponde a la muestra con mayor contenido en arsénico (0,12 %). Los valores hallados pueden considerarse como satisfactorios (tabla II).

1.5 Determinación de arsénico en tubos de latones

Demostrada la eficiencia del método, mediante los ensayos precedentes, se procedió a analizar todas las muestras disponibles (en total 18) para seleccionar aquellas que por su contenido en arsénico pudieran interesar como patrones del análisis espectrográfico.

Solamente cuatro muestras diferían en su contenido de arsénico, las restantes eran iguales, con 0,04 % de arsénico.

Sobre las muestras seleccionadas se realizaron los análisis por quintuplicado. Los valores hallados se informan en la tabla III.

TABLA III

Muestras	Arsénico %	Desviación standard S
1	0,0038	0,0003
2	0,021	0,0013
3	0,040	0,0017
4	0,058	0,0013

2. ANALISIS ESPECTROGRAFICO

El arsénico es un elemento de escasa sensibilidad espectrográfica. De ahí probablemente la razón de que figure un solo método y como sugerencia en el libro de "Análisis por Emisión" de A.S.T.M (4) para la determinación espectrográfica en latones tipo Almirantazgo (70 % de Cu; 1 % de Sn; 0,01-0,10 % de As; resto Zn).

En el método referido se emplea la excitación por arco de corriente continua y se utiliza como electrodos el mismo material. Para obtenerlos se debe emplear un molde de fundición; esta técnica indudablemente debe resultar muy práctica en los establecimientos de fundiciones de aleaciones de cobre, en controles de calidad.

2.1 Equipo

a) Espectrógrafo Z-3 de Jobin-Yvon, prisma de cuarzo (Cornu) de distancia focal 1900 mm, con cabina de "Spex" (9010 arc/spark stand).

b) Fuente de excitación: Jaco SP Custon Varisource, modelo 40-751 SP.

c) Densitómetro de Jarrell-Ash, mod. 21-051.

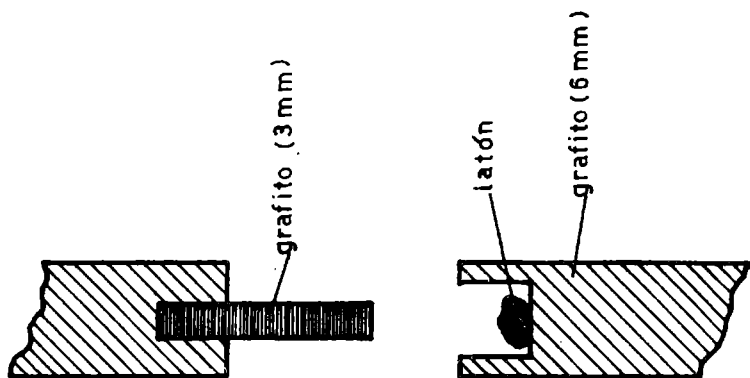


FIGURA 2

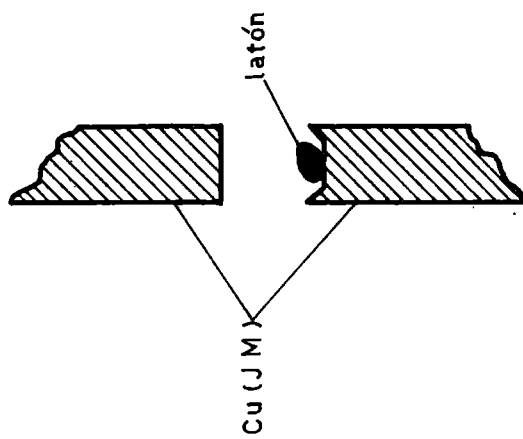


FIGURA 1

2.2 Elección del tipo de excitación

Arco de corriente continua

La única posibilidad de emplear este tipo de excitación en nuestro caso es utilizando un trozo muy pequeño, del orden de 20-50 mg, que se coloca en el hueco de un electrodo soporte (ánodo) que puede ser de cobre (fig. 1) ó de grafito (fig. 2). La línea de arsénico 2349 A es bien sensible y está libre de fondo cuando se emplea el soporte de cobre; en cambio, con grafito, el fondo aumenta. La intensidad de la corriente es de 7-8 Amp en ambos casos, y el tiempo de exposición apropiado hallado experimentalmente mediante ensayos de "movingplate" es de 50 segundos.

Para otras líneas de arsénico, 2780 y 2860 A el fondo de la emulsión aumenta considerablemente y prácticamente no tiene utilidad para determinaciones cuantitativas.

Un inconveniente que se presenta con cierta frecuencia es la tendencia que presenta la muestra a ser proyectada cuando se inicia el arco; esta tendencia se acentúa en el caso de utilizar electrodos de cobre como soporte.

Chispa condensada de alto voltaje

Como sistema de electrodos se utiliza el de punta-plano. La muestra, en este caso un trozo de tubo previamente aplastado para formar una superficie plana, es dispuesta en el "Petrey" y como contra electrodo utilizamos grafito, forma C-2 (5) (fig. 3).

Los ensayos realizados con diferentes valores de capacidad, inductancia, potencia, tiempo de exposición, abertura de electrodos y ranura, demuestran que no hay sensibilidad suficiente para determinar el arsénico con excitación por chispa. Para muestras conteniendo 0,02 % los ensayos son negativos.

Corriente alternada de baja tensión (ignición por chispa)

El sistema de electrodos es similar al de la fig. 3. Las mejores condiciones se han encontrado para los siguientes valores de la fuente:

Capacidad: 0,005 μ f

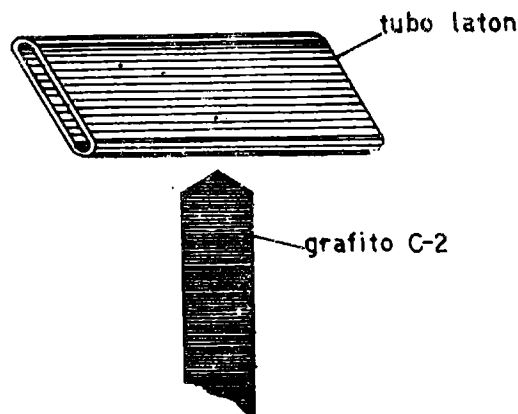


FIGURA .3

Inductancia: $49 \mu h$.
 Intensidad, c. a. ig. (R.F.): 9,5 Amp.
 Intensidad (R.F.) de chispa: 7,5 Amp.
 Exposición: 50 seg.
 Ancho de ranura: 0,030 mm.
 Abertura de electrodos: 3 mm.

La corrección por fondo de la emulsión para la línea 2349 A es del orden de 0,10 de densidad; este efecto puede disminuirse utilizando mayor inductancia ($310 \mu h$) pero pierde sensibilidad la línea del arsénico. En la zona que comprende a 2860 A, el fondo aumenta considerablemente.

Corriente alternada de alta tensión (2 400-4 800 v)

Como dispositivos de electrodos se usan los indicados en la fig. 3. Los espectros obtenidos demuestran que hay sensibilidad suficiente para determinar 0,02 % de arsénico. La corrección por fondo de la emulsión es prácticamente despreciable en la zona del 2349 A, mientras que en la de 2860 A es del orden de 0,03 a 0,05 de densidad óptica.

Arco unidireccional de media onda

Dispositivo de electrodos similar al de la fig. 3. Se realizaron numerosos ensayos con este tipo de excitación, muy apropiada para determinar elementos que se encuentran en baja concentración. Los valores seleccionados son aquellos que más conviene a nuestro propósito, es decir obtener la máxima sensibilidad y reproducibilidad en la determinación de As y que la corrección por fondo de la emulsión sea de un valor relativamente bajo.

Se seleccionaron los valores siguientes:

Capacidad: 0,005 μ f.

Inductancia: 155 μ h.

Resistencia: posición 7, alto.

Potencia de chispa (Power Spark), posición 70.

Intensidad con Uni-Arc (R.F): 8 Amp.

Intensidad en chispa (R.F): 5 Amp.

Tiempo de pre-exposición: 0

Tiempo de exposición: 50 seg

Ancho de ranura: 0,030 mm.

Abertura entre electrodos: 3 mm

Abertura entre electrodos auxiliares: 4 mm

La línea más conveniente para las lecturas densitométricas es la 2349 A. La zona de 2860 está afectada de un intenso fondo.

Consideraciones

Del estudio sobre los ensayos realizados para elegir el tipo de excitación, se deduce que el más conveniente para nuestro propósito es el arco unidireccional de media onda, ya que nos permite detectar porcentajes de arsénico del orden de las milésimas.

El arco de corriente alterna de alta tensión puede utilizarse, porque tiene buena reproducibilidad y no es necesario hacer correcciones por fondo de la emulsión, pero su límite de detección es menor que en el caso del arco unidireccional.

El arco de corriente continua ha sido descartado a pe-

sar de su mayor sensibilidad. De utilizarlo, como ya se ha mencionado, es necesario emplear una cantidad muy pequeña de muestra (20-50 mg), hecho, que se une a la tendencia a expulsar la muestra del soporte y la poca reproductibilidad.

El propósito de este trabajo es el de realizar la determinación espectrográfica utilizando el material tal cual llega al laboratorio para su análisis químico, es decir en forma de tubos. Esto resulta práctico, ya que la única operación previa al análisis es cortar un trozo de aproximadamente 5 cm, aplastarlo para obtener una superficie plana y luego frotar esta superficie con una lija muy fina.

Una de las mayores dificultades de este estudio fue encontrar una línea de cobre que sirviera como estándar interno. Hemos hallado para nuestras condiciones de trabajo la línea 2319,56 A, que satisface en general los requerimientos de estándar interno y con mejor reproductibilidad que las líneas 2428,91; 2439,90 y 2518,95 A.

En cuanto a la línea de arsénico 2349,84 A, la misma está aparentemente interferida por la línea de cobre 2349,84 A. Sin embargo en las condiciones de nuestro trabajo no interfiere, como se desprende de los ensayos realizados con cobre de pureza espectroscópica y latones de composición similar a nuestra aleación problema, pero exento de arsénico.

2.3 Calibración de la emulsión

Hemos empleado película S.A.1 (de Eastman-Kodak) por su mayor contraste y sensibilidad.

Hemos calibrado con sector de relación 1,585 y fuente de luz de arco de glóbulo de Fe, método de dos escalones (6).

2.4 Condiciones de procesamiento fotográfico

Revelado 5 minutos en D-19 a 20°C (7)

Baño de paro: 10-30 segundos en SB-5a

Fijado: 10 minutos en F-5

Lavado en agua corriente: 40 minutos y enjuague con agua destilada

Secado con aire caliente

La curva de calibración está representada en la figura 4.

T A B L A IV

Patrón	Concentración en As %	log de conc.	$\frac{\text{IAs } 2349,84}{\text{ICu } 2319,56}$
P-1	0,004	- 2,40	- 44
P-2	0,02	- 1,70	- 8
P-3	0,04	- 1,40	+ 7
P-4	0,06	- 1,22	+ 18

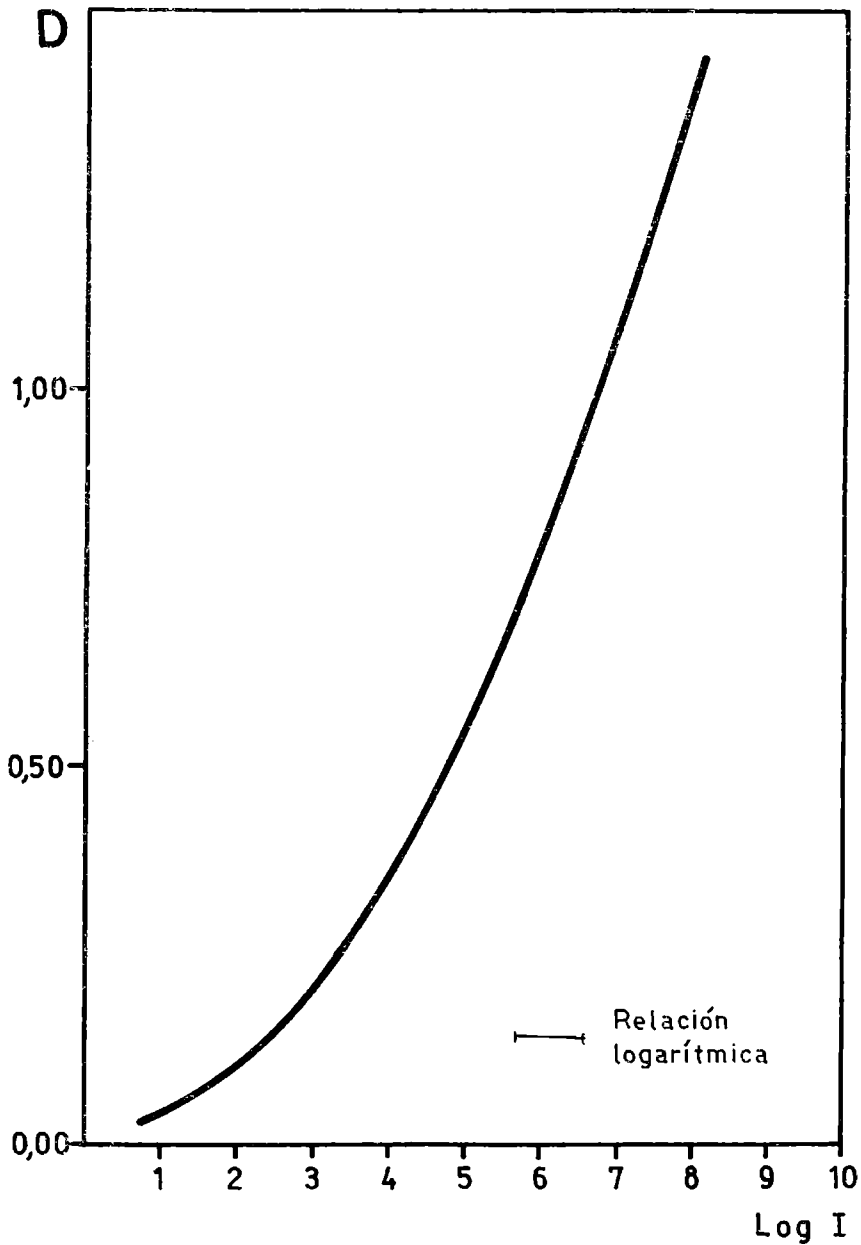


FIGURA 4

2.5 Curva de trabajo

Como ya se mencionara anteriormente, nuestro primer objetivo fue encontrar muestras de latones que una vez analizadas sirvieran como patrones espectrográficos. Las cuatro probetas seleccionadas e identificadas como P-1, P-2, P-3 y P-4 contienen 0,004, 0,02, 0,04 y 0,06 % de arsénico, respectivamente.

Las condiciones de excitación empleadas son las ya mencionadas en los ensayos con arco unidireccional de 1/2 onda y el procesado fotográfico de la película similar al empleado en el proceso de calibración.

Se practicaron cinco determinaciones sobre cada probeta. Los valores de densidades ópticas son transformados en intensidades mediante la curva de calibración.

En la curva de trabajo se representan las relaciones de intensidades del arsénico y cobre (IAS/ICu) previamente corregidos por fondo de la emulsión, en función del logaritmo de la concentración de As (fig. 5). Los valores promedio que han sido graficados figuran en la tabla IV.

La precisión del análisis espectrográfico expresado como ν fue determinado sobre una probeta de 0,04 % de arsénico y sobre la base de 12 determinaciones. ν se determina con la siguiente fórmula:

$$\nu = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{d^2}{n-1}}$$

donde

ν = coeficiente de variación

\bar{x} = concentración media

d = diferencia de la determinación con el valor medio

n = número de determinaciones

El valor hallado es de 12.

3. CONCLUSIONES

- 3.1 Se dan los valores de los parámetros eléctricos más eficientes para nuestra fuente de excitación.
- 3.2 Se han preparado muestras patrones secundarias de latones tipo Almirantazgo y ello ha permitido obtener la curva de trabajo, para la determinación de arsénico en aleaciones similares.

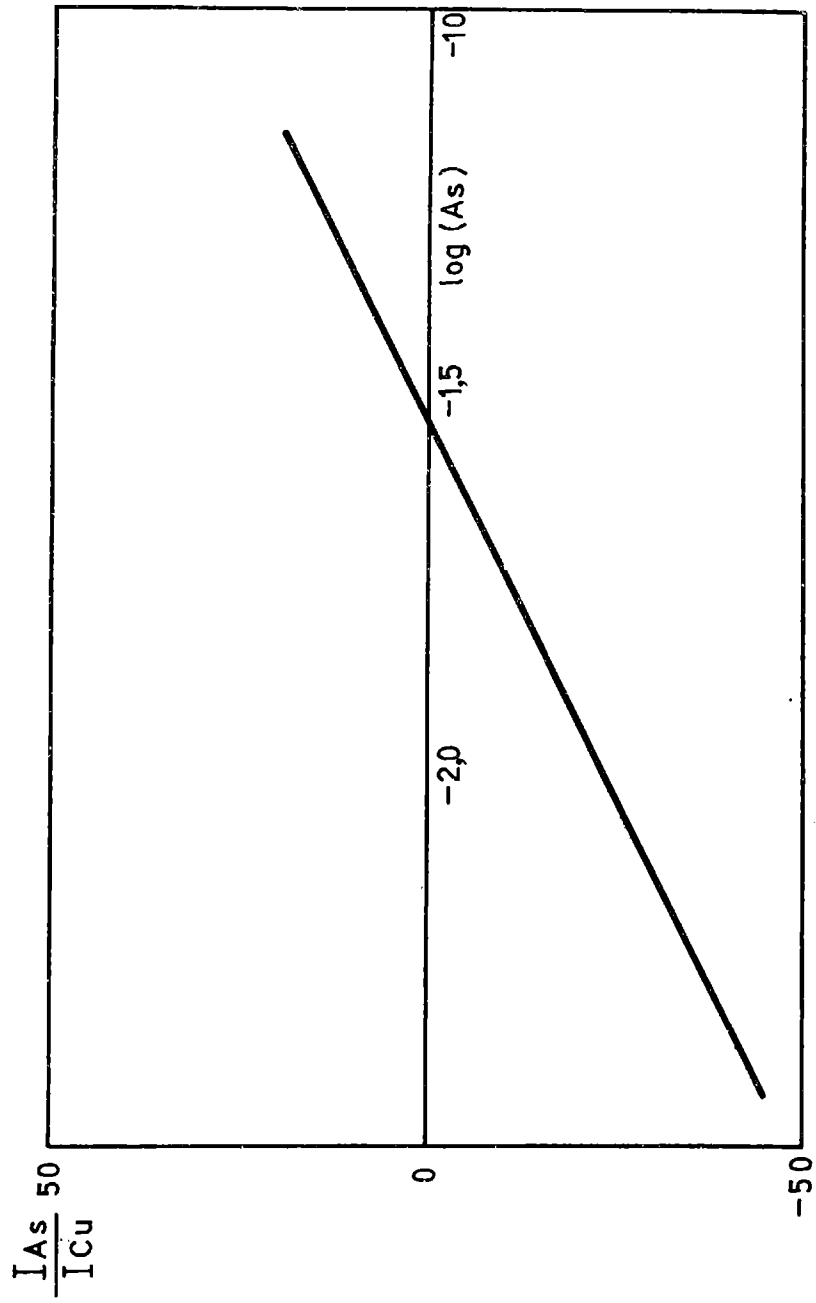


FIGURA 5

- 3.3 Si bien el contenido de arsénico fijado por las especificaciones es de 0,01 a 0,10 %, nuestra curva de trabajo abarca hasta 0,06 %, por la imposibilidad de conseguir muestras con contenidos más altos. La mayoría de las muestras analizadas tienen 0,04 %.
- 3.4 Es importante en estos materiales asegurar que el arsénico se encuentre por encima de 0,01 % para inhibir la corrosión. Este valor límite inferior puede expresarse con seguridad.
- 3.5 Si bien la precisión obtenida por vía espectrográfica es inferior a la lograda por vía química está dentro de los límites tolerables con las exigencias del material.
- 3.6 Es indudable que se obtiene una ganancia considerable de tiempo en la información del resultado, factor importante tratándose de materiales utilizados por las usinas de suministro de energía eléctrica.
- 3.7 Puede estimarse en una jornada de trabajo el tiempo necesario para la realización del análisis espectrográfico de diez muestras.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Annual Book of A.S.T.M. Standards. Part 32 (1972), E 54-72
- (2) Annual Book of A.S.T.M. Standards. Part 32 (1972), E 36-45
E 62-72.
- (3) Case, O. P. Anal. Chem. 20, 10 (1948).
- (4) A.S.T.M. "Methods for Emission Spectrochemical Analysis" (1964). E 2-SM 5-8.
- (5) Ibid E 130-63 T.
- (6) Ibid E 116-59 T.
- (7) Ibid E 115-59 T.